

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006673
(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl. H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 11-177258 (71)Applicant : HONJO CHEMICAL KK
(22)Date of filing : 23.06.1999 (72)Inventor : KI RO
YOSHIDA GOHE
HIRAO KAZUHIKO
HONJIYOU YUKINORI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery causing small drop of the battery capacity even through repetitive charge and discharge for a long period of time, and excellent in the cyclic characteristics, in particular in a high-temp. environment and offer spinel type lithium manganate for positive electrode active material to be used in such a lithium secondary battery.

SOLUTION: A compound is formed from lithium hydroxide and at least one of the doping elements M including Ti, Co, Ni, Fe, Cr, V, Al and Mg, and this compound and manganese dioxide are mixed together in a solvent consisting of aliphatic alcohol having the carbon umber 1-3 so that a homogeneous mixture is prepared, and the mixture is dried and baked so that intended spinel type lithium manganate for a positive electrode active material is produced, wherein the $2\text{Li}/(\text{Mn}+\text{M})$ atomic ratio ranges between 1.01 and 1.30 and the content of the doping element M ranges between 0.01-10.0 mol% relative to the manganese atom. A non-aqueous electrolyte lithium secondary battery is formed using this spinel type lithium manganate as the positive electrode active material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than dismissal
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application] 25.05.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-6673

(P2001-6673A)

(43)公開日 平成13年1月12日(2001.1.12)

(51)Int.Cl.*

H 01 M 4/58
4/02
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58
4/02
10/40

テマゴード(参考)

5 H 0 0 3
C 5 H 0 1 4
Z 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数2 OL (全8頁)

(21)出願番号

特願平11-177258

(22)出願日

平成11年6月23日(1999.6.23)

(71)出願人 000243320

本荘ケミカル株式会社

大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番24号

(72)発明者 其魯

大阪市淀川区宮原3丁目5番24号 本荘ケ
ミカル株式会社内

(72)発明者 吉田五兵衛

大阪市淀川区宮原3丁目5番24号 本荘ケ
ミカル株式会社内

(74)代理人 100079120

弁理士 牧野逸郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質リチウム二次電池とそのための正極活物質

(57)【要約】

【課題】長期間にわたって充放電を繰り返しても電池容量の低下が小さく、特に、高温環境下においても、サイクル特性にすぐれるリチウム二次電池を提供することを目的とし、また、本発明は、そのようなリチウム二次電池における正極活物質用のスピネル型マンガン酸リチウムを提供することを目的とする。

【解決手段】本発明によれば、炭素数1～3の脂肪族アルコールからなる溶媒中にて、水酸化リチウムとTl、Co、Ni、Fe、Cr、V、Al及びMgから選ばれる少なくとも1種のドーピング元素Mの化合物とニ酸化マンガンとを混合して、均質な混合物とし、これを乾燥し、焼成して得られる、 $2Li/(Mn + M)$ 原子比が1.01から1.30の範囲にあると共に、ドーピング元素Mをマンガン原子に対して0.01～10.0モル%の範囲で有するスピネル型マンガン酸リチウムからなる非水電解質リチウム二次電池用正極活物質が提供される。また、本発明によれば、上記スピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質としてなる非水電解質リチウム二次電池が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数1～3の脂肪族アルコールからなる溶媒中にて、水酸化リチウムとTi、Co、Ni、Fe、Cr、V、Al及びMgから選ばれる少なくとも1種のドーピング元素Mの化合物と二酸化マンガンとを混合して、均質な混合物とし、これを乾燥し、焼成して得られる、 $2Li/(Mn+M)$ 原子比が1.01から1.30の範囲にあると共に、ドーピング元素Mをマンガン原子に対して0.01～10.0モル%の範囲で有するスピネル型マンガン酸リチウムからなる非水電解質リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】正極と、リチウム、リチウム合金又はリチウムイオンを吸収、放出し得る物質からなる負極と、これら正極と負極との間に配設されるセパレータと、リチウムイオン伝導性有機電解質とを含むリチウム二次電池において、炭素数1～3の脂肪族アルコールからなる溶媒中にて、水酸化リチウムとTi、Co、Ni、Fe、Cr、V、Al及びMgから選ばれる少なくとも1種のドーピング元素Mの化合物と二酸化マンガンとを混合して、均質な混合物とし、これを乾燥し、焼成して得られる、 $2Li/(Mn+M)$ 原子比が1.01から1.30の範囲にあると共に、ドーピング元素Mをマンガン原子に対して0.01～10.0モル%の範囲で有するスピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質としてなる非水電解質リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質リチウム二次電池とそのための正極活物質に関し、詳しくは、特に、サイクル特性を格段に改善してなる非水電解質リチウム二次電池とそのためのスピネル型マンガン酸リチウムからなる正極活物質に関する。また、本発明は、そのようなスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解質（有機電解質）リチウム二次電池は、高い放電電位と高いエネルギー密度を有し、従来の二次電池と比べて自己放電が少なく、サイクル特性もすぐれているので、種々の携帯型のコードレス電子機器の電源として広く実用されているほか、最近においては、地球環境の保護の観点から、電気自動車の駆動用電源としても、実用化が進められている。従来、このような非水電解質二次電池の正極活物質として、高い放電電位と高エネルギー密度を得やすい点から、層状構造を有するコバルト酸リチウム（LiCoO₂）がこれまでに実用化されている。

【0003】しかしながら、コバルト酸リチウムは、天然資源としてのコバルト量が少なく、高価であるので、近年、ニッケル酸リチウム（LiNiO₂）が注目されている。このニッケル酸リチウムは、コバルト酸リチウ

ムに比べれば、比較的低廉ではあるが、それでも、価格や性能からみて、実用化には種々の障害がある。

【0004】そこで、最近においては、低廉で、しかも、小型、軽量、高エネルギー密度のリチウム二次電池を与える正極活物質として、マンガン系酸化物が期待されている。種々のマンガン酸化物のなかでも、特に、 $LiMn_2O_4$ で表わされるスピネル型マンガン酸リチウムが注目され、研究が進められている。

【0005】しかし、スピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質とするリチウム二次電池は、例えば、コバルト酸リチウムを正極活物質とするリチウム二次電池に比べて、充放電に伴う放電容量の劣化が著しい。即ち、サイクル特性が悪い。特に、45°Cを越える電池温度においてこの傾向が著しく、55°Cにおいては、速やかに放電容量が低下する。スピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質とするリチウム二次電池を自動車用の実用的な電源とするには、このような高温環境下での放電容量の劣化を抑えることが重要な課題である。

【0006】このような課題を解決するために、従来、種々の方法が提案されている。例えば、特開平10-106561号公報には、スピネル型マンガン酸リチウムにおけるリチウム量を化学量論量よりも一定の範囲で過剰とすることが提案されているが、しかし、この方法によつても、サイクル特性は、常温においてさえ、十分には改善されていない。

【0007】また、特開平9-35712号公報には、表面をコバルト、鉄、ニッケルのような遷移金属で置換したスピネル型マンガン酸リチウムが提案されており、特開平10-172571号公報には、マンガン酸リチウムの粒子を中心層と表面層とからなる2層構造とし、一方をマンガン酸リチウムとし、他方をマンガンと共にコバルト、ニッケル、クロム、鉄、チタン、バナジウム、モリブデン又はホウ素から選ばれる1種を含む複合酸化物から構成することが提案されている。しかし、これらいずれのマンガン酸リチウムも、常温においてさえ、サイクル特性が十分に改善されているとはいえない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、スピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質とするリチウム二次電池における上述した問題を解決するためになされたものであつて、長期間にわたって充放電を繰り返しても電池容量の低下が小さく、特に、高温環境下においても、サイクル特性にすぐれるリチウム二次電池を提供することを目的とし、また、本発明は、そのようなリチウム二次電池における正極活物質用のスピネル型マンガン酸リチウムを提供することを目的とする。更に、本発明は、そのようなスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、炭素数1～3の脂肪族アルコールからなる溶媒中にて、水酸化リチウムとTi、Co、Ni、Fe、Cr、V、Al及びMgから選ばれる少なくとも1種のドーピング元素Mの化合物とニ酸化マンガンとを混合して、均質な混合物とし、これを乾燥し、焼成して得られる、 $2L_i / (Mn + M)$ 原子比が1.01から1.30の範囲にあると共に、ドーピング元素Mをマンガン原子に対して0.01～10.0モル%の範囲で有するスピネル型マンガン酸リチウムからなる非水電解質リチウム二次電池用正極活物質が提供される。

【0010】また、本発明によれば、上記スピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質としてなる非水電解質リチウム二次電池が提供される。

【0011】更に、本発明によれば、炭素数1～3の脂肪族アルコールからなる溶媒中にて、水酸化リチウムとTi、Co、Ni、Fe、Cr、V、Al及びMgから選ばれる少なくとも1種のドーピング元素Mの化合物とニ酸化マンガンとを混合して、均質な混合物とし、これを乾燥し、焼成することからなる、 $2L_i / (Mn + M)$ 原子比が1.01から1.30の範囲にあると共に、ドーピング元素Mをマンガン原子に対して0.01～10.0モル%の範囲で有するスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明による非水電解質リチウム二次電池用正極活物質は、炭素数1～3の脂肪族アルコールからなる溶媒中にて、水酸化リチウムとTi、Co、Ni、Fe、Cr、V、Al及びMgから選ばれる少なくとも1種のドーピング元素Mの化合物とニ酸化マンガンとを混合して、均質な混合物とし、これを乾燥し、焼成して得られる、 $2L_i / (Mn + M)$ 原子比が1.01から1.30の範囲にあると共に、ドーピング元素Mを0.01～10.0モル%の範囲で有するスピネル型、即ち、スピネル結晶構造を有するマンガン酸リチウムからなる。

【0013】このようなスピネル型マンガン酸リチウムは、 $2L_i / (Mn + M)$ 原子比が1.01から1.30の範囲にあると共に、ドーピング元素Mがマンガン原子に対して0.01～10.0モル%の範囲にあるように、水酸化リチウムと上記ドーピング元素Mの化合物とニ酸化マンガンとを炭素数1～3の脂肪族アルコールからなる溶媒中にて混合して、均質な混合物とし、これを乾燥し、焼成することによって得ることができる。

【0014】本発明において、 $2L_i / (Mn + M)$ 原子比は、スピネル型マンガン酸リチウムにおけるリチウム原子の化学量論比(1.00)からの過剰割合を示し、マンガン原子の上記ドーピング元素Mによる置換量は、 $[M / (Mn + M)] \times 100$ (モル%)で定義される。

【0015】上記溶媒である炭素数1～3の脂肪族低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール等を用いることができるが、これらのなかでは、特に、メタノールが好ましい。本発明において、最も好ましい溶媒は、50重量%まで、好ましくは、20重量%までの水を含んでいてもよい上記脂肪族アルコールであり、特に好ましくは、水の含有量が5重量%以下(無水を含む。)の上記脂肪族アルコール、特に、メタノールである。

【0016】用いる溶媒の量は、特に、限定されるものではないが、通常、ニ酸化マンガン1kgに対して、0.2Lから1Lの範囲が好ましい。このように、溶媒中に水酸化リチウムとニ酸化マンガンとドーピング元素の化合物とを混合すれば、通常、1時間以内に均質な混合物を得ることができる。

【0017】より詳しくは、先ず、上述した割合にてニ酸化マンガンとドーピング元素Mの化合物、好ましくは、酸化物を上記溶媒に加えて、懸濁液を調製し、次いで、これに上述した割合にて水酸化リチウムを加えて、混合攪拌し、水酸化リチウムをアルコール溶媒と反応させて、溶媒中に溶解させ、かくして生成したリチウムイオンを多孔性の粒子であるニ酸化マンガンに含浸させ、かくして得られた混合物を乾燥させ、焼成する。

【0018】本発明の方法においては、水酸化リチウムは、上記アルコール溶媒中、ニ酸化マンガンとの相乗作用によって、上記溶媒中に速やかに溶解して、均質な混合物を形成するものとみられる。即ち、水酸化リチウムは、ニ酸化マンガン粒子への吸着を含む複雑な物理作用や、ニ酸化マンガンや上記アルコールとの間の発熱を伴う化学反応を含む複雑な化学反応によって、ニ酸化マンガンの存在下に上記アルコールに容易に速やかにイオンとして溶解し、かくして、生成したリチウムイオンが多孔性のニ酸化マンガンの粒子の細孔中に拡散して、均質なペースト状混合物が生成する。特に、好ましい態様によれば、水酸化リチウムがアルコール中に溶解する間に、その熱によって上記アルコールが大部分蒸発し、反応が終了する頃には、ペースト状の均質な混合物を得ることができる。

【0019】ニ酸化マンガンとしては、特に、電解ニ酸化マンガンが好ましく用いられる。また、ドーピング元素としては、なかでも、チタン、コバルト及びアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の元素が好ましく用いられる。特に、チタンがニ酸化チタンの形で単独で、又はコバルト及び/又はアルミニウムとの組合せとして好ましく用いられる。

【0020】そこで、このようなペースト状混合物を、必要に応じて、加熱し、乾燥させた後、酸化雰囲気中で高温度、通常、650～950℃の範囲の温度で焼成することによって、目的とするスピネル型マンガン酸リチウムを得ることができる。焼成時間は、電気炉やマイク

口波等の焼成手段や焼成温度にもよるが、通常、5分から15時間の範囲である。

【0021】本発明によるスピネル型マンガン酸リチウムの製造において、 $2Li / (Mn + M)$ 原子比が1.01よりも小さいときは、マンガン原子の一部をドーピング元素Mで置換しても、これを正極活物質とする非水電解質リチウム二次電池の放電容量の保持率は大幅には改善されない。ここに、放電容量の保持率とは、得られる非水電解質リチウム二次電池の充放電を繰り返したときの放電容量の当初の放電容量に対する割合である。しかし、 $2Li / (Mn + M)$ 原子比が1.30を越えると、このようなスピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質とする非水電解質リチウム二次電池は、サイクル特性にはすぐれるが、電池容量が低くなるので好ましくない。

【0022】更に、本発明によるスピネル型マンガン酸リチウムの製造において、ドーピング元素をマンガン原子に対して0.01モル%よりも少ない割合で用いても、得られるリチウム二次電池の放電容量の保持率は大幅には改善されない。他方、ドーピング元素をマンガン原子に対して10.0モル%を越える割合としても、放電容量の保持率が飽和するのみならず、そのようなスピネル型マンガン酸リチウムの製造費用を徒に高めるので好ましくない。

【0023】特に、本発明においては、 $2Li / (Mn + M)$ 原子比は、好ましくは、1.02~1.25の範囲であり、特に好ましくは、1.03~1.20の範囲である。また、ドーピング元素Mのマンガン原子に対する割合は、好ましくは、0.1~5.0モル%の範囲であり、より好ましくは、0.2~4.0モル%の範囲であり、最も好ましくは、0.25~3.5モル%の範囲である。

【0024】本発明によれば、このように、マンガン原子を限られた範囲でドーピング元素Mで置換すると共に、これらマンガン原子とドーピング元素Mとに対して、リチウム原子をある限られた範囲で過剰にして得られるスピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質することによって、サイクル特性が格段に改善され、特に、高温におけるサイクル特性が格段に改善されたりチウム二次電池を得ることができる。このようなサイクル特性の改善は、前述した製造段階における相乗作用と、上述したように、得られたスピネル型マンガン酸リチウムにおける過剰のリチウムの存在とドーピング元素の添加による相乗効果によるものとみられる。

【0025】特に、本発明においては、ドーピング元素として、チタンを用いて、 $2Li / (Mn + Ti)$ 原子比を1.05~1.15とすると共に、マンガン原子に対するチタンの割合を0.3~3.5モル%の範囲とすることによって、常温(25°C)のみならず、高温(65°C)においても、非常にすぐれたサイクル特性を有する非水電解質リチウム二次電池を得ることができる。

【0026】本発明によるリチウム二次電池は、正極

と、リチウム、リチウム合金又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る炭素質材料からなる負極と、これら正極と負極との間に配設されるセパレータと、リチウムイオン伝導性有機電解質とを含む。このようなリチウム二次電池は、既に、よく知られている。

【0027】上記正極は、一例として、コイン型電池に用いる場合には、正極活物質と導電剤と結着剤とを混合し、この混合物(正極合剤)を加圧成形して、円板状の正極を得ることができる。導電剤としては、例えば、黒鉛が用いられ、結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン等が用いられる。他方、負極には、金属リチウム、リチウム合金又はリチウムイオンを吸蔵、放出することができる炭素質材料からなり、その形状は、上記正極に応じて、適宜に定められる。また、正極と負極は、必要に応じて、集電体を併用してもよい。

【0028】これら正極と負極との間に配設されるセパレータとしては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン繊維からなる不織布、ポリオレフィンからなる多孔性フィルム等が用いられる。

【0029】また、リチウムイオン伝導性有機電解質としては、例えば、非水溶媒に電解質を溶解させた電解液が好ましく用いられるが、しかし、これに限定されるものではない。上記非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が用いられる。これらは、単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

【0030】上記リチウムイオン伝導性電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム($LiClO_4$)、六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)、ホウフッ化リチウム($LiBF_4$)、六フッ化砒素リチウム($LiAsF_6$)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム($LiCF_3SO_3$)、塩化アルミニウムリチウム($LiAlCl_4$)等のリチウム塩を挙げることができる。このような電解質は、通常、上記非水溶媒に0.5~1.5モル/L濃度となるように用いられる。

【0031】更に、本発明においては、上述したような有機電解質液とセパレータとの組合せを用いる代わりに、セパレータを兼ねるリチウムイオン伝導性固体電解質を用いることもできる。このような固体電解質も、既に、種々のものが知られている。

【0032】図1にコイン型リチウム二次電池の一例を示す。即ち、この電池においては、例えば、ステンレス鋼からなる正極缶1の底面上に正極集電体2が配設され、その上に円板状の正極3が積層され、更に、この正極の上にセパレータ4が積層されている。円板状の負極

5は、このセパレータの上に配設されており、負極集電体6がこの負極の上に設けられている。更に、負極缶7がこの負極集電体を底面に有する負極缶7が絶縁パッキング8を介して、前記正極缶の開口部を液密に封止するように設けられている。上記負極缶7は、例えば、ステンレス鋼からなる。また、前記リチウムイオン伝導性電解液は、通常、セパレータに含浸担持されている。

【0033】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0034】メタノール3Lに電解二酸化マンガン1.00kgと所定量の水酸化リチウム一水和物と二酸化チタンとを加え、混合、攪拌して、ペースト状混合物を得た。乾燥して、粉末とした後、この粉末を空気中、850~900°Cで10時間、加熱焼成して、スピネル型マンガン酸リチウムを得た。

【0035】このようにして得たスピネル型マンガン酸リチウム85重量部に導電剤として黒鉛10重量部と接着剤としてポリテトラフルオロエチレン5重量部を混合して正極合剤とし、これを加圧成形して円板状の正極を調製した。負極として、円板状のリチウムを用いた。また、電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの容量比1:2の混合物に六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を濃度1モル/Lにて溶解させて調製した。セパレータとして微孔性ポリプロピレンフィルムを用いて、図1に示したコイン型リチウム二次電池を組み立てた。

【0036】ここに、マンガン原子の1モル%をチタン原子で置換し、2Li/(Mn+Ti)原子比を1.30、1.20、1.10又は1.00として得たスピネル型マンガン酸リチウムのX線回折図を図2に示す。また、これらのマンガン酸リチウムを正極活物質とする正極を備えたリチウム二次電池の25°Cにおける充放電曲線を図3に示す。

【0037】更に、上述したようにして、表1に示すように、マンガン原子を種々の割合でドーピング元素で置換すると共に、2Li/(Mn+M)原子比を種々の割合として、スピネル型マンガン酸リチウムを得、これを正極活物質とする非水電解質リチウム二次電池を組み立てて、25°C又は60°Cにおいて、充放電を繰り返して、そのサイクル特性を評価した。即ち、電流密度1mA/cm²にて上限電圧4.3Vまで充電を行ない、電流密度2mA/cm²にて下限電圧3.0Vまで放電を行ない、このようにして充放電を繰り返した。

【0038】ドーピング元素としてチタンを用いたときの2Li/(Mn+Ti)原子比とチタン量に対する100サイクル目の放電容量の保持率(25°C)を図4に示す。また、表1に25°C又は60°Cにおける電池の放電容量の保持率を示す。放電容量の保持率において、()内はサイクル数(実測値)を示し、また、[]内は100サイクル目の放電容量の保持率(実測値又はそれからの外挿値)を示す。

【0039】

【表1】

	電容量の保持率(%)				正極活物質組物質組成			
	25°C		60°C		2Li/(Mn+M) 原子比	置換元素M量(モル%)		
	Ti	Co	Al					
実施例電池 A	94.6 (800)	[99.3/100]	92.1 (148)	[94.7/100]	1.14	1.0	—	—
	B-1	94.1 (378)	[98.1/100]	87.6 (134)	[90.8/100]	1.13	1.0	—
	B-2	98.6 (325)	[99.6/100]	87.4 (346)	[96.4/100]	1.15	1.0	1.0
	C	91.9 (780)	[99.0/100]	90.8 (78)	[88.2/100]	1.10	1.0	—
	D	90.8 (400)	[97.7/100]	87.1 (100)	[87.1/100]	1.10	1.0	—
	E	97.6 (139)	[98.2/100]	88.8 (94)	[88.1/100]	1.10	3.0	—
比較例電池 F-1	85.2 (52)	[72.0/100]	77.0 (85)	[72.9/100]	1.10	—	—	—
実施例電池 F-2	96.7 (225)	[98.5/100]	70.0 (100)	[70.0/100]	1.10	—	—	3.0
F-3	88.0 (500)	[97.6/100]	83.7 (50)	[67.4/100]	1.05	—	—	1.0
実施例電池 G	90.5 (100)	[90.5/100]			1.05	0.25	—	—
H	88.1 (100)	[88.1/100]			1.05	1.0	—	—
I	87.2 (100)	[87.2/100]			1.05	3.0	—	—
比較例電池 J	83.2 (100)	[83.2/100]			1.00	—	—	—
K	87.8 (62)	[80.3/100]			1.00	1.0	—	—
L	85.1 (100)	[85.1/100]			1.00	5.0	—	—

【0040】電池J、K及びL(比較例)においては、2Li/(Mn+Ti)原子比がスピネル型マンガン酸リチウムの化学量論比であるので、マンガン原子の一部をドーピング元素Tiで置換しても、100サイクル目の放電容量の保持率は精々85%にすぎない。電池G、

H及びIにおいては、2Li/(Mn+Ti)原子比を1.05、即ち、リチウムのマンガンとチタンに対する過剰量を5%とすると共に、マンガン原子の一部をドーピング元素チタンで置換することによって、常温(25°C)における100サイクル目の放電容量の保持率を9

0%程度まで高めている。

【0041】電池F-1(比較例)においては、 $2Li/(Mn+Ti)$ 原子比を1.10、即ち、リチウムのマンガンに対する過剰量を10%としたが、マンガン原子をドーピング元素で置換していないので、常温(25°C)においても、高温(60°C)においても、サイクル特性が悪い。これに対して、電池F-2及びF-3によれば、リチウムをマンガンとドーピング元素に対して過剰量と共に、マンガン原子の一部をアルミニウム原子にて置換することによって、特に、常温(25°C)におけるサイクル特性を大幅に改善している。

【0042】電池A、B-1、B-2、C、D及びEは、 $2Li/(Mn+Ti)$ 原子比を1.10から1.14まで変化させると共に、ドーピング元素としてチタン(一部はコバルトとの併用)を用いて得られるスピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質とする非水電解質リチウム二次電池の容量保持率を示し、常温(25°C)のみならず、高温(60°C)におけるサイクル特性の格段の向上が達成されている。電池Aによれば、常温での100サイクル目の放電容量の保持率99.3%、800サイクル時の放電容量の保持率94.6%、60°Cでの100サイクル目の放電容量の保持率94.7%、148サイクル時の放電容量の保持率が92.1%にも達している。同様に、電池B-2によれば、常温での100サイクル目の放電容量の保持率99.4%、145サイクル目の放電容量の保持率99.2%、60°Cでの100サイクル目の放電容量の保持率95.5%、150サイクル時の放電容量の保持率が93.2%にも達している。

【0043】

【発明の効果】以上のように、本発明によるスピネル型マンガン酸リチウムは、炭素数1~3の脂肪族アルコ

ルからなる溶媒中にて、二酸化マンガンに対して限られた範囲の過剰量の水酸化リチウムと限られた範囲の割合でドーピング元素の化合物を二酸化マンガンと混合して、均質な混合物とし、これを乾燥し、焼成して得たものである。

【0044】このようなスピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質とするリチウム二次電池は、電池容量が高く、しかも、すぐれたサイクル特性を有し、特に、常温においてのみならず、高温環境下においても、従来のリチウム二次電池に比べて、サイクル特性が格段にすぐれている。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、リチウム二次電池の一例を示す断面図である。

【図2】は、マンガン原子に対するチタンの置換量1モル%、 $2Li/(Mn+Ti)$ 原子比を1.30、1.20、1.10及び1.00として得たスピネル型マンガン酸リチウムのX線回折図である。

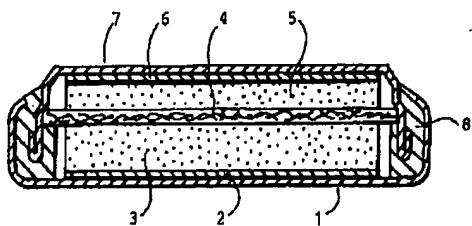
【図3】は、マンガン原子に対するチタンの置換量1モル%、 $2Li/(Mn+Ti)$ 原子比を1.30、1.20、1.10及び1.00として得たスピネル型マンガン酸リチウムを正極活物質とする正極を備えたリチウム二次電池の25°Cにおける充放電曲線である。

【図4】は、マンガン原子に対するチタンの置換量と $2Li/(Mn+Ti)$ 原子比に対する常温での100サイクル目の放電容量の関係を示すグラフである。

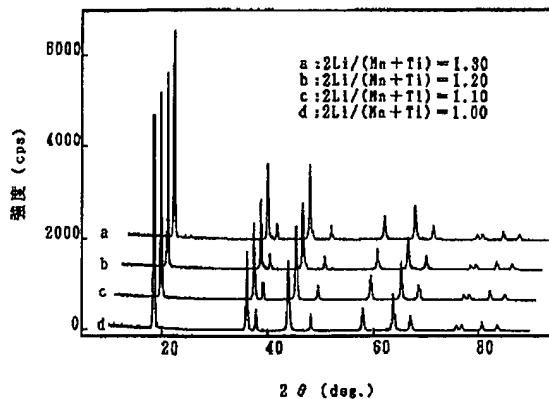
【符号の説明】

1…正極缶、2…正極集電体、3…正極、4…セパレータ、5…負極、6…負極集電体、7…負極缶、8…絶縁パッキング。

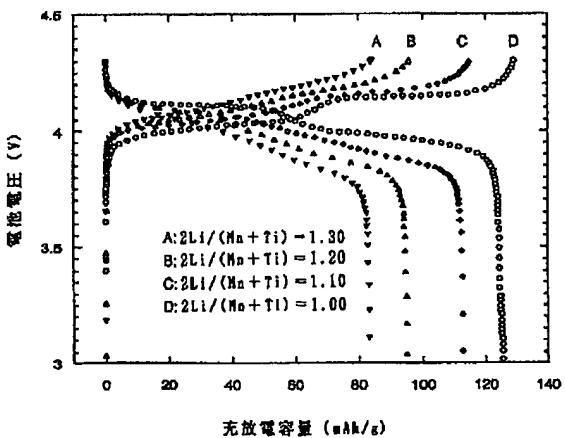
【図1】



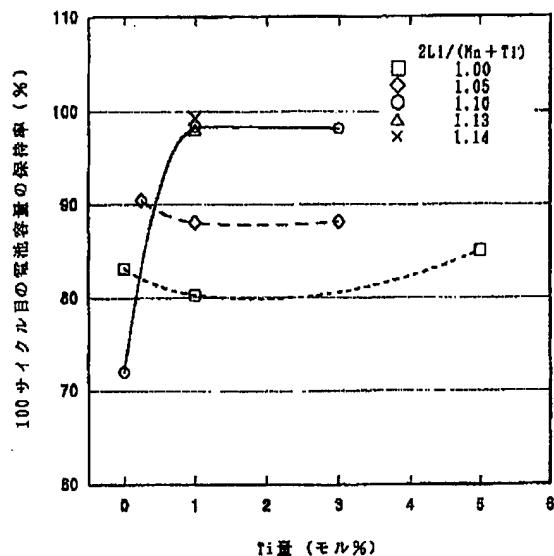
【図2】



【図3】



【図4】



【提出日】平成11年7月9日(1999.7.9)

【補正内容】

【手続補正1】

【0039】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

	放電容量の保持率(%)				正極活性物質の組成		
	25°C		60°C		2Li/(Mn+M) 原子比	置換元素M量(モル%)	
	Ti	Co	Al				
実施例電池 A	94.6 (800)	[99.3/100]	92.1 (148)	[94.7/100]	1.14	1.0	—
B-1	94.1 (378)	[98.1/100]	87.6 (134)	[90.8/100]	1.13	1.0	—
B-2	98.6 (325)	[99.6/100]	87.4 (346)	[96.4/100]	1.15	1.0	1.0
C	91.9 (780)	[99.0/100]	90.8 (78)	[88.2/100]	1.10	1.0	—
D	90.8 (400)	[97.7/100]	87.1 (100)	[87.1/100]	1.10	1.0	—
E	97.6 (139)	[98.2/100]	88.8 (94)	[88.1/100]	1.10	3.0	—
比較例電池 F-1	85.2 (52)	[72.0/100]	77.0 (85)	[72.9/100]	1.10	—	—
実施例電池 F-2	96.7 (225)	[98.5/100]	70.0 (100)	[70.0/100]	1.10	—	—
F-3	88.0 (500)	[97.6/100]	83.7 (50)	[67.4/100]	1.05	—	1.0
実施例電池 G	90.5 (100)	[90.5/100]			1.05	0.25	—
H	88.1 (100)	[88.1/100]			1.05	1.0	—
I	87.2 (100)	[87.2/100]			1.05	3.0	—
比較例電池 J	83.2 (100)	[83.2/100]			1.00	—	—
K	87.8 (62)	[80.3/100]			1.00	1.0	—
L	85.1 (100)	[85.1/100]			1.00	5.0	—

フロントページの続き

(72) 発明者 平尾 一彦
大阪市淀川区宮原三丁目 5番24号 本荘ケ
ミカル株式会社内
(72) 発明者 本荘 之伯
大阪市淀川区宮原三丁目 5番24号 本荘ケ
ミカル株式会社内

F ターム(参考) 5H003 AA04 BB05 BC01 BC06 BD03
5H014 AA01 AA06 EE01 EE10 HH01
5H029 AJ05 AK03 AL06 AL12 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ03 DJ16
HJ01